

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-151668

(43)Date of publication of application : 25.05.1992

(51)Int.Cl.

G03F 7/38

H01L 21/027

H01L 21/302

(21)Application number : 02-277499

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 15.10.1990

(72)Inventor : KUBOTA SHIGERU
KUMADA TERUHIKO
HORIBE HIDEO
TANAKA SACHIKO
HIZUKA YUJI

(54) FORMATION OF PATTERN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high resolution and to improve the etching resistance of a resist film by subjecting the image parts, which are obtd. by irradiating a photosensitive resist with radiations then developing the irradiated parts, to a plasma treatment to impart a polar group to the surface part of the image parts and bringing an org. metal compd. into reaction with this polar group.

CONSTITUTION: The image parts which are obtd. by irradiating the photosensitive resist with the radiations then developing the irradiated parts, are subjected to the plasma treatment to impart the polar group to the surface part of the image parts and the org. metal compd. is brought into reaction with this polar group. A chemical structure having etching resistance is not required to be incorporated into the resist structure at the time of irradiation with the radiations in this case and, therefore, the patterning of the high resolution is executed without affecting the transparency of the resist. The dry etching resistance of the resist is improved in this way.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平4-151668

⑤ Int.Cl.⁵G 03 F 7/38
H 01 L 21/027

識別記号

5 1 2

庁内整理番号

7124-2H

⑬ 公開 平成4年(1992)5月25日

7352-4M H 01 L 21/30 3 6 1 P※

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 パターン形成方法

⑯ 特 願 平2-277499

⑰ 出 願 平2(1990)10月15日

⑱ 発 明 者 久 保 田 繁 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内

⑲ 発 明 者 熊 田 輝 彦 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内

⑳ 発 明 者 堀 辺 英 夫 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内

㉑ 発 明 者 田 中 祥 子 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内

㉒ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

㉓ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

パターン形成方法

2. 特許請求の範囲

感光性レジストに放射線を照射した後現像し、得られた画像部をプラズマ処理することにより、上記画像部の表面部に極性基を付与し、この極性基に有機金属化合物を反応させるパターン形成方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

この発明は、高精度の微細加工を行うためのレジストのパターン形成方法、特にドライエッチング耐性の向上したレジストのパターン形成方法に関するものである。

[従来の技術]

半導体素子等の微細加工のためのパターンニングは写真製版法により行われており、通常、微細加工においては、光に感光するレジストが利用される。すなわち、基板上に形成されたレジスト膜にフォトマスクを介して露光し、レジストのパターンニングを

行った後、このレジスト膜をエッチングマスクとし、下部基板をエッチングする方法で微細加工がなされている。この場合、レジスト膜がエッチングマスクとして十分に機能を果たすためには、レジスト膜のドライエッチング耐性を向上させる必要がある。

従来、レジスト膜のドライエッチング耐性を向上させる手法として、例えば刊行物(化学と工業 第43巻 第4号 P.639~641(1990))に示されているように、レジスト成分の高分子骨格にあらかじめ芳香環やSi等の金属原子を導入しておく方法が提案されている。

[発明が解決しようとする課題]

半導体が高集積化されるに伴い半導体表面の段差も大きくなり、高精度の微細加工を行うためには、レジストの平坦化が必要となっている。レジストの平坦化を維持するためには、レジストの厚みのある程度確保しなければならない。

近年、微細加工寸法に対する要求は厳しくなり、高精度・高解像度が要求されるようになってきた。高解像度化に対応するためには、レジストの露光光

源の短波長化が必須であり、248nmおよび193nmなどのエキシマレーザを光源とするリソグラフィー技術が開発されつつある。

しかしながら、露光光源の波長が短波長化されるに従い、レジストに光が吸収されるため、レジストの底部に光が届かず、良好なパターンニングが困難になる。特に、レジスト膜のドライエッチング耐性を向上させるために導入された芳香環やSi等の金属原子が存在する場合には、248nmおよび193nmの波長域の吸収率が極度に高くなるため、良好なパターンニングを行うことができないという課題がある。

この発明はこの様な課題を解消するためになされたもので、高解像度で、しかもエッチング耐性が向上したパターン形成方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

この発明のパターン形成方法は、感光性レジストに放射線を照射した後現像し、得られた画像部をプラズマ処理することにより、上記画像部の表面部に極性基を付与し、この極性基に有機金属化合物を反

活性光線が用いられる。

この発明に係わる感光性レジストとしては、上記放射線の波長に対して80%以上の透過率を示すものが、高解像度のパターンを得るため望ましい。例えばDeep-UVおよび紫外線領域においてその透過率が高いレジストとして従来公知の種々のレジストを使用することができる。通常、芳香環濃度の低いレジスト材料や金属原子を含まないレジスト材料が好ましく、そのようなレジストとして、ポリメチルメタクリレートに代表とされるアクリレート系レジスト、ポリペンテンスルホンの様な脂肪族ポリスルフォン系レジスト、ポリメチルイソプロペニルケトン等のケトン系ポリマーレジスト、さらには、透明度の高いフェノール樹脂(ポリヒドロキシフェノールなど)とナフトキノンアジドとを組み合わせたキノンアジド系レジスト、ポリアルファーマチルスチレン、あるいはこれらの共重合体からなるレジストなどを例として挙げることができる。

この発明に係わる有機金属化合物としては、トリメチルクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ト

応させるものである。

〔作用〕

この発明において、放射線を照射する時には、レジスト構造にエッチング耐性のある化学構造を含まなくてよい。レジストの透明性に影響を与えず、高解像度のパターンニングを容易に行うことができる。すなわち、レジストのパターンニングは露光光源波長に対して透明性の高いレジストを用いて行うことが可能で、露光波長がレジストの底まで透過することにより、優れた解像度が得られる。ついで、現像後に有機金属化合物を画像部に処理することにより、ドライエッチング耐性を向上させるための金属原子がレジスト中に導入され、レジストのドライエッチング耐性を向上させることができる。

〔実施例〕

以下、具体的な実施例を用いてこの発明を説明するが、この発明はこれらだけに限定されるものではない。

この発明に係わる放射線としては、例えばエキシマレーザ、Deep-UV光、電子線ビームおよびX線等の

リフェニルクロロシランなどの様なアルキルハライドシラン化合物やアリールハライドシラン、トリエチルクロロゲルマニウムクロライド、ジフェニルゲルマニウムジクロライド等のようなアルキルハライドゲルマニウム化合物やアリールハライドゲルマニウム、トリメチルクロロスズに代表されるアルキルハライドスズやアリールハライドスズ、ジメチルジクロロチタン等のようなアルキルハライドチタン化合物、アルキルハライドモリブデン化合物、アルキルハライドタングステン化合物、さらには、上述のアルキル金属ハライドまたはアリール金属ハライドとメタノール等とのアルコールと反応させた金属アルコキシド化合物、あるいは、上記アルキル金属ハライドまたはアリール金属ハライドとアンモニアまたはメチルアミン等との反応により生成するアルキル金属アミノ化合物またはアリール金属アミノ化合物(シラザン、ゲルマザンなど)を使用することができる。

実施例

第1図はこの発明の一実施例のパターン形成方

法を工程順に示す工程図であり、図において、(1)は基板、(2)は感光性レジストを示す。以下この工程順によりこの発明の実施例を説明する。即ち、Deep-U Vおよび紫外線領域においてその透過率が高い感光性レジストの溶液をシリコンウエハにスピコートし、1.0～1.5ミクロンの均一な膜を作製する(第1図中(a))。次に、エキシマレーザ(露光波長248nm)を照射し、使用した感光性レジストに適合する現像液で現像し0.2～1.0ミクロンの画像を得た(第1図中(b))。なお、上記工程では基板に直接感光性レジストを塗布したが、基板とレジストとの密着性を高めるためにヘキサメチルシラザン等のような密着性向上剤を用いても良い。

次いで、画像形成後、画像が形成された基板をプラズマ発生装置内に挿入し、プラズマ処理を0.5～5分間施す(第1図中(c))。プラズマ雰囲気ガスとしては、窒素、アルゴンなどの不活性ガスや、水、アルコール等を用いることができるが、水を用いた場合には特に好ましい。この処理により画像部の表面部に水酸基その他の極性基が発生し、応部位ができる。

あるいは、不活性ガスの雰囲気中でプラズマ処理を行い、次いで直ちに水の蒸気に暴露して、画像部の表面部に前述と同様、極性基を生成させることもできる。これら一連の処理工程は次工程で行う有機金属化合物との反応を容易に起こさせることができるため、特に重要である。

次いで、画像部をプラズマ処理した基板を有機金属化合物に直接接触させるか、有機金属化合物を含んだ溶剤中に浸漬させて有機金属化合物と接触させるか、あるいは気相中で有機金属化合物の蒸気と接触させるか、のいずれかの手法を用いることにより上記極性基に有機金属化合物を反応させることができる。これらの処理は1～10分で、温度は室温～100℃の範囲内で選択することにより、良好な結果が得られる(第1図中(d))。なお、この一連の操作中画像の形状変化は発生せず、高解像のレジストパターンが保持される。

[発明の効果]

以上説明した通り、この発明は感光性レジストに放射線を照射した後現像し、得られた画像部をプラ

ズマ処理することにより、上記画像部の表面部に極性基を付与し、この極性基に有機金属化合物を反応させることにより、高解像度で、しかもレジスト膜のエッチング耐性が向上したパターン形成方法を得ることができる。

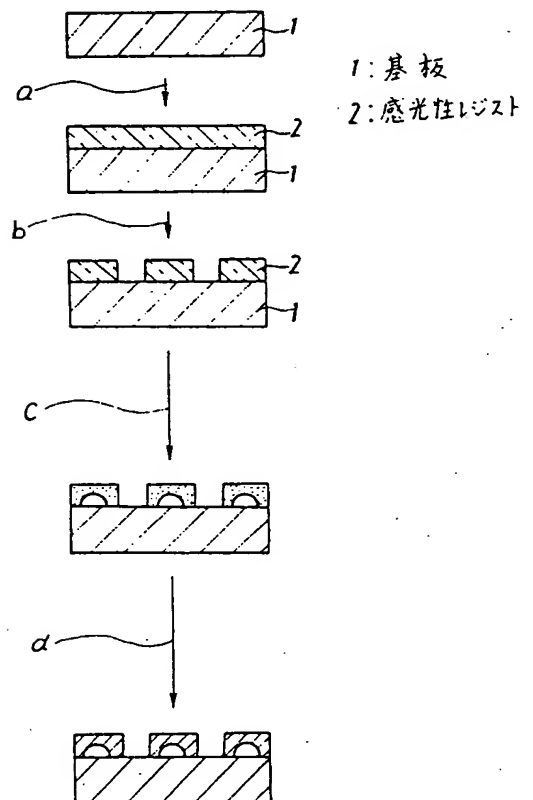
4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明のパターン形成方法を工程順に示す工程図である。

図において、(1)は基板、(2)は感光性レジストを示す。

代理人 大 岩 増 雄

第1図



第1頁の続き

⑤Int.Cl.⁵

H 01 L 21/302

識別記号

H

庁内整理番号

7353-4M

⑦発明者 肥塚

裕至

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社
材料研究所内